



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 22 352 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 05 D 7/16
C 25 D 5/48
C 23 C 2/26

⑲ Aktenzeichen: 100 22 352.4
⑳ Anmeldetag: 8. 5. 2000
㉔ Offenlegungstag: 22. 11. 2001

DE 100 22 352 A 1

⑦① Anmelder:
Gros, Georg, 77728 Oppenau, DE

⑦④ Vertreter:
R. Zellentin und Kollegen, 67061 Ludwigshafen

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
DE 197 51 153 A1
DE 25 21 986 A1
EP 02 57 812 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Beschichtung von elektrolytisch- oder feuerverzinkten Blechen

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von elektrolytisch- oder feuerverzinkten Blechen (Coils) mit einem chromatfreien, organischen, UV-härtendem Korrosionsschutzüberzug und Aushärtung durch Bestrahlung mit UV-Licht.

DE 100 22 352 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Beschichtung von elektrolytisch- oder feuerverzinkten Blechen (Coils) mit einem chromatfreien, organischen, UV-härtendem Korrosionsschutzüberzug und Aushärtung durch Bestrahlung mit UV-Licht.

[0002] Wegen der hohen Anforderung an den Korrosionsschutz werden in der Bau-Hausgeräte- und Automobilindustrie in steigendem Umfang metallisch vorveredelte, insbesondere schmelztauchveredelte Feinbleche eingesetzt. Neben den bewährten feuerverzinkten Blechen werden in neuerer Zeit auch Überzüge mit Zink-Aluminiumlegierungen und elektrolytisch verzinkte Bleche eingesetzt. Auf ungeschützten Zink oder Zink-Aluminiumüberzügen bildet sich bei Anwesenheit von Wasser und Luftsauerstoff rasch eine relative lockere voluminöse Schicht aus Zinkhydroxid (Weißrost), die bei größeren Anteilen von Aluminium eine graue bis schwarze Färbung aufweist (Schwarzrost), welche nur noch eine geringe Schutzwirkung besitzt.

[0003] Um die Zinkoberfläche gegen den Angriff von Wasser und Luftsauerstoff zu passivieren hat es sich deshalb schon seit langen bewährt eine dünne Chromatschicht aufzubringen, indem eine dünne Schicht von Chromtrioxid in Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart von Komplexen von Zirkon- oder Siliziumfluorwasserstoffsäuren aufbringt und eintrocknet wodurch sich oberflächlich eine dünne Schicht von Zinkchromat, in die zusätzlich Zirkon- und Fluoridionen eingelagert sind, bildet und die unterliegende Schicht von reinem Zink schützt.

[0004] Eine weitere Verbesserung des Korrosionsschutzes kann dadurch erreicht werden, daß auf diese Chrompassivierungsschicht zusätzlich noch ein Schutzfilm, beispielsweise auf Basis von Polyacrylaten aufgebracht wird. Es ist auch beschrieben anstelle von Chromat direkt einen Polyacrylatfilm aufzubringen, jedoch ist die Passivierungswirkung weniger gut als kombinierter Anwendung (Vergleiche B. Schuhmacher et al., Bänder Bleche Rohre Vol. 9 (1997) Seite 24 bis 28).

[0005] Nachteilig an diesen Verfahren ist es einerseits, daß Chromverbindungen giftig sind und ihre Anwendung und Verarbeitung daher aus Umweltschutzgründen vermieden werden sollte und andererseits der Auftrag von polymeren Schutzfilmen, insbesondere Acrylatlacken selbst in den verwendeten dünnen Schichten von wenigen µm ein Trocknen oder Einbrennen bei bis 150°C in einem unmittelbar hinter dem zum Auftragen der Versiegelung dienenden Coater erfordern, wobei der Ofen bei den heutigen Produktionsgeschwindigkeiten solcher Coils eine erhebliche Länge haben muß, um eine ausreichende gleichmäßige Trocknung und Einbrennung des Lacks zu ermöglichen. Entstehende Lösemitteldämpfe bilden einen zusätzlichen Nachteil dieses Verfahrens. Eine Verarbeitung von bei Temperaturen von ungefähr 120°C thermisch selbst vernetzenden und härtenden Blechen nach diesem Verfahren ist nicht möglich, da die Einbrenntemperaturen des Lacks höher liegen als die Vernetzungstemperatur und somit solche Bleche vorzeitig erhärten würden.

[0006] Es stellte sich daher die Aufgabe ein Verfahren zur Beschichtung von verzinkten Blechen zu finden, mit dem ein Korrosionsschutz-Film schnell und ohne Anwendung hoher Temperaturen aufgebracht werden kann und das vorzugsweise auch ohne Vorbehandlung mit Chrom eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit ermöglicht.

[0007] Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die Merkmale des Hauptanspruchs ermöglicht und durch die der Unteransprüche gefördert.

[0008] Die erfindungsgemäß verwendeten durch UV-Licht härtbaren Überzugsmittel sind bekannt. Neben Lacksystemen auf Lösemittelbasis, wäßrigen Systemen oder Pulvereinbrennlacken, die in der Industrielackierung hauptsächlich verarbeitet werden bilden solche strahlungshärtenden Harze mit lediglich 4% Marktanteil jedoch eher exotische Produkte. Strahlungshärtbare Lacksysteme werden vor allem im Holzlackbereich eingesetzt, gefolgt von Überdrucklacken und letztlich Druckfarben. Eine andere aus Anwendung ist die Strahlungshärtung einer fettfesten Schicht über eine Maske, so daß die unbelichteten Flächen ausgewaschen werden können und sich aus den gehärteten Stellen beispielsweise ein Druckrelief bilden läßt. Andere Anwendungen sind in Kunststofflackierungen von PVC-Fußböden, Skiern und die Verwendung in lichthärtbaren Dentalmassen. Daß sich mit solchen UV-härtbaren Massen dünne, auf Metalloberflächen festhaftende und auch bei Thermischer- und Biegebeanspruchung nicht abplatzende Überzüge bilden lassen war bisher nicht bekannt.

[0009] Gegenüber den bisher bekannten Lacküberzügen haben die erfindungsgemäßen UV-härtbaren Massen den großen Vorteil, daß sie schnell auch bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen aushärten, keine Lösemittel freigesetzt werden und sich dichte, feste, einen guten Korrosionsschutz bildende Beschichtungen bilden.

[0010] Ein weiterer Vorteil solcher UV-härtenden Beschichtungssysteme besteht darin, daß sie nur unter UV-Licht aushärten und daher gut gelagert werden können und Verunreinigungen der Maschinen und Reste des Beschichtungsmittels, die nicht dem UV-Licht ausgesetzt waren, in den Auftragsystemen leicht abgewischt bzw. mit Verdünnungsmitteln ausgewaschen werden können, während bei den üblichen lösemittelhaltigen Lacken angetrocknete Reste festhaftende Filme bilden, die nur mit Schwierigkeiten wieder entfernt werden können. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel liegt darin, daß sie einen vergleichsweise geringen Gleitreibungskoeffizienten aufweisen, welcher eine gute Umformbarkeit der Bleche beispielsweise bei Walzprofilen, Tiefziehen oder Abkanten ermöglicht, wobei solches Grenzzieh-Verhalten beispielsweise mit dem üblichen Näpfchenziehtest ermittelt wird und als das Verhältnis aus dem Durchmesser der größten ohne Falten durchzuziehenden Blechrolle zum Stempeldurchmesser definiert ist. Für verzinkte Bleche werden mit einer erfindungsgemäßen Versiegelung in der Dicke von circa 1 µm beispielsweise ein Gleitreibungskoeffizient von 0,1 erreicht. Erfindungsgemäße Beschichtungen lassen sich normalerweise gut verkleben oder mit zusätzlichen Farblackierungen verbinden, so daß sie gleichzeitig als Primer wirken.

[0011] Die erfindungsgemäßen Produkte werden zusammengesetzt aus einem strahlungshärtbaren Basisharz, polymerisierbaren monomeren Verdünnern (Reaktivverdünner), gegebenenfalls Elastifizierungsmitteln sowie einem oder mehreren Photoinitiatoren. Zusätzlich lassen sich noch Additive, wie den Kontakt zum Metall verbessernde bzw. die Polymerisation steuernde Mittel, beispielsweise Phosphorsäureacrylate, acrylfunktionelle Polydimethylsiloxane, Aluminiumphosphat oder Aminverbindungen mit Vorteil hinzufügen.

[0012] Als Basisharze werden die für die Strahlungshärtung bekannte präpolymere Bindemittel, die in der Regel höher viskos sind, wie zum Beispiel Epoxidacrylate, Polyesteracrylate, Polyetheracrylate oder Urethanacrylate verwendet.

Eine besonders bevorzugte Bindung ist ein Mischpolymerisat aus Epoxiden, Novolack (Formaldehyd Phenol Konversationsprodukt) und Acrylat. Um eine für die Verarbeitung brauchbare Viskosität einzustellen werden diese Präpolymere in der Regel mit als "Reaktivverdünner" bezeichneten niedrigviskosen Monomerkomponenten versetzt, wobei wiederum hauptsächlich Acrylester oder Methacrylester verwendet werden. Am häufigsten verwendet werden Tripropylenglycoldiacrylate (TPGDA), Hexandioldiacrylate (HDDA), Trimethylolpropantriacyrlat (TMPTA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydropropylmethacrylat (HPMA) oder Dipropylenglycoldiacrylat (DPGDA). Für spezielle Eigenschaften der Harze werden auch zyklische Vinylamide zum Beispiel Vinylcaprolactam, Vinylether, Styrol- oder Allylether eingesetzt. Zur Erzeugung von hochvernetzten Filmen mit hoher Härte kann gegebenenfalls die Pentaerythrit-tetraacrylat als zusätzliches Vernetzungsmittel verwendet werden.

[0013] Da die auf Acrylatbasis aufgebauten strahlungsgehärteten Filme durch die an sich gewünschte Härte in gewissen Mischungen eventuell zu spröde sind und daher zum Abplatzen von dem Untergrund neigen können, ist es vorteilhaft in diesen Fällen ein elastifizierendes Bindemittel zu zufügen wozu sich die Zumischung ungesättigter aliphatischer Urethanacrylat-Präpolimerisate bewährt hat. Je nach Polymerisationsgrad dienen diese Stoffe gleichzeitig als Reaktivverdünner bzw. Präpolymerbindemittel. Diese Stoffe werden in Mengen von bis zu 15% vorzugsweise von 1-10% zugefügt.

[0014] Zur Strahlungshärtung können solche Mischungen bekannterweise direkt mit Elektronenstrahlen, welche die Bildung von Radikalen bewirken, vernetzt werden, wobei Elektronenstrahl-Apparaturen jedoch im Normalfall zu aufwendig sind. Es wird daher zur Härtung eine Belichtung mit UV-Strahlung bevorzugt die durch preiswerte Quecksilberlampen erzeugt wird, wobei allerdings eine Zugabe von Photoinitiatoren zu der Mischung erforderlich ist. Photoinitiatoren, die in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm aktive Radikale bilden, die die Polymerisation auslösen bilden, sind im Stand der Technik bekannt. Eingesetzt werden unter anderem Benzoinether wie Benzoinisopropylether oder Benzildimethylketal, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Benzophenone oder auch 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenyl-phosphinoxid. Gemeinsam ist diesen Verbindungen daß sie leicht an Doppelbindungen addierende Benzoyl oder Benzylradikale bilden, die die radikalische Polymerisation der Hauptkomponenten starten. Als UV-Quelle werden üblicherweise heute Hochdruckquecksilberdampflampen verwendet, welche beispielsweise 80 bis 160 W Leistung pro Zentimeter Lampenlänge aufweisen und insbesondere in einem Bereich von 300 bis 370 nm, d. h. der Hauptabsorption der Photoinitiatoren eine starke Strahlung abgeben. Je nach Reaktivität der Photoinitiatoren und der Zusammensetzung der zu härtenden Mischung erfolgt eine überwiegende Aushärtung innerhalb weniger Sekunden, teilweise bereits unter einer Sekunde, wobei auch die Beweglichkeit der Moleküle in der Reaktionsmasse eine Rolle spielt, so daß üblicherweise bei Temperaturen von 50 bis 100°C gearbeitet wird, wodurch sich Umsetzungen bis zu über 96% der vorhandenen Doppelbindungen ergeben.

[0015] Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen UV-Lacke kann in relativ weiten Grenzen variieren, wobei übliche Rezepturen beispielsweise

Bindemittel 25 bis 80%, vorzugsweise 30 bis 50%,

Reaktivverdünner 15 bis 60%, vorzugsweise 20 bis 40%,

Photoinitiatoren 1 bis 8%, vorzugsweise 2 bis 6%,

Additive 0 bis 5%, vorzugsweise 1 bis 3%,
enthalten.

[0016] Die vorstehenden Rezepturen benötigen, um verarbeitbar zu sein erhebliche Mengen der "Reaktivverdünner" welche gleichzeitig als Lösemittel und polymerisierende Komponente wirken. Es ist dabei bekannt, daß diese Reaktivverdünner mit zunehmendem Molekulargewicht an Viskosität zunehmen, andererseits bei niederem Molekulargewicht zwar niedrigviskos sind und somit Lösemitteleigenschaften aufweisen aber auch einen entsprechend höheren Dampfdruck aufweisen, so daß sie während der Verarbeitung in die Umgebung emittiert werden bzw. soweit sie nicht vollständig in die Lackmatrix eingebunden werden nachträglich noch aus dem ausgehärteten Lack emittiert werden können.

[0017] In den letzten Jahren sind daher wässrige strahlungshärtbare Lacke entwickelt worden, welche als wässrige Dispersionen verarbeitet werden können, so daß sie auf die Zusätze niedrigmolekularer Reaktivverdünner verzichten können. Als Bindemittel enthalten solche Produkte wässrige Dispersionen aus Polyacrylat, ungesättigte Acrylesterharze, Urethanacrylharze oder Hydroalkylacrylatharze oder auch Epoxiacrylatharze. Elastifizierungsmittel und Photoinitiatoren sowie sonstige Additive entsprechen den bei wasserfreien Mischungen vorbeschriebenen Produkten, wobei als Additive zusätzlich noch Emulgierungsmittel für die Harze, Schutzkolloide etc. in geringen Mengen zuzufügen sind. Die Harzbestandteile sind in Mengen von 30 bis 60% in den verwendeten wässrigen Dispersionen enthalten. Eine weitere Verdünnung der Systeme ist jedoch möglich, um damit besonders dünne Trockenfilmschichten zu erreichen.

[0018] Selbstverständlich muß der wasserhaltige Harzfilm nach dem Auftragen auf das Blechcoil zunächst getrocknet werden bevor eine Vernetzung und Aushärtung durch UV-Bestrahlung erfolgen kann. Die Nachteile des zusätzlichen Trocknungsschritts werden jedoch durch den Verzicht auf monomere Bestandteile und die größere Härte und Festigkeit der entstehenden Filme wieder ausgeglichen. Im übrigen kann das enthaltene Wasser bei Temperaturen von 80 bis 100°C abgetrocknet werden, so daß auch bei selbsthärtenden Blechen die Umwandlungstemperatur von 120°C nicht erreicht wird.

[0019] In den folgenden Tabellen sind beispielhaft Rezepturen für erfindungsgemäße strahlungshärtbare Systeme wiedergegeben, ohne daß dadurch die Erfindung in irgendeiner Weise beschränkt sein soll.

[0020] Prozentangaben im Rahmen dieses Textes bedeuten, soweit nicht anders definiert Masse-%.

Rohstoffbezeichnung	Anteile- Rez./1	Anteile- Rez./2	Anteile- Rez./3	Anteile- Rez./4	Anteile- Rez./5
Basisharz					
1. ungesättigtes Epoxy-Novolack-Acrylat	16.500	16.500	16.500	16.500	16.500
Verdünner					
2. Hydroxypromethylmethacrylat	43.625	42.875	43.875	40.875	42.375
3. Trimethylolpropantriacrylat	8.250	8.250	8.250	8.250	8.250
4. Hydroxyethylmethacrylat	2.750	2.750	2.750	2.750	2.750
Elastifizierung					
5. ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat	8.125	8.125	8.125	8.125	8.125
6. ungesättigtes aliphatisches Urethanacrylat	7.500	7.500	6.500	6.500	6.500
Photoinitiator					
7. 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenylketon	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500
Additive					
8. Phosphorsäuremethacrylat	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
9. Acrylfunktionelles Polydimethylsiloxan	0.750	1.500	1.500	1.500	1.500
10. Aluminiumtriphosphat	-	-	-	3.000	-
11. 2-Benzothiazol-2-yl-thiobbernsteinsäure di-alkylammonium Salz	-	-	-	-	1.500

Rohstoffbezeichnung		Anteile- Rez./1	Anteile- Rez./2	Anteile- Rez./3	Anteile- Rez./4	Anteile- Rez./5
Basisharz						
1.	Wasseremulgiertes Polyesteracrylat	12.500	12.500	12.500	12.500	
2.	Styrolacrylatdispersion	14.5000	14.500	14.500	14.500	
Elastifizierung						
3.	Urethandispersion	0.750	1.000	1.000	-	
Photoinitiator						
4.	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-keton	2.500	2.500	2.500	2.500	
Additive						
5.	Polyethermodifiziertes olydimethylsiloxan	2.000	2.000	2.000	2.000	
6.	Polyethylenwachs					
7.	Aluminiumtriphosphat	0.750	0.750	0.750	0.750	
8.	Säureaddukt von 4-oxo-4-p-tolylbutyl und 4-Ethylmorpholin	-	2.000	-	-	
		-	-	2.000	-	
Lösemittel						
9.	Wasser	66.000	64.750	64.750	64.750	
10.	Propylenglykolmonopropylether	1.00	-	-	-	

1. Verfahren zur Beschichtung von elektrolytisch- oder feuerverzinkten Blechen (Coils) mit einem chromatfreien, organischen, UV-härtendem Korrosionsschutzüberzug und Aushärtung durch Bestrahlung mit UV-Licht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der UV-härtende Überzug aus
 Bindemittel 25 bis 80%
 Reaktiverdünner 15 bis 60%
 Photoinitiatoren 1 bis 8%
 Additive 0 bis 5% besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel als Präpolymer Epoxidacrylate, Polyesteracrylate, Polyetheracrylate oder Urethanacrylate enthält, der Reaktiverdünner ein Acrylester oder Methacrylester insbesondere Tripropylenglycoldiacrylate (TPGDA), Hexandioldiacrylat (HDDA), Trimethylolpropantriacylat (TMPTA), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Hydropropylmethacrylat (HPMA) oder Dipropylenglycoldiacrylat (DPG DA) ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Photoinitiator ein Benzoinether wie Benzoinisopropylether oder Benzildimethylketal, oder 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Benzophenone oder auch 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid verwendet werden, und das UV-Licht mit Quecksilberdampflampen mit einer Strahlung im Bereich von 340 bis 370 nm erzeugt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet daß der Mischung ein Elastifizierungsmittel aus einem ungesättigten aliphatischen Urethanacrylat-Präpolymerisat zugefügt wird.
6. Überzugsmittel zur Beschichtung von verzinkten Blechen gemäß Ansprüchen 1 bis 5 bestehend aus
 Bindemittel 25 bis 80%
 Reaktivverdünner 15 bis 60%
 Photoinitiatoren 1 bis 8%
 Additive 0 bis 5%.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsschutz eine Dicke von 1–10 µm aufweist.
8. Verwendung von UV-härtenden Korrosionsüberzügen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Beschichtung von elektrolytisch- oder feuerverzinkten Blechen (Coils).